

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLATED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS
- UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 A61K 7/42	A1	(11) 国際公開番号 WO98/16193  (43) 国際公開日 1998年4月23日(23.04.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02760</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月7日(07.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/289132 1996年10月11日(11.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 石原産業株式会社(ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.)(JP/JP) 〒550 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 二又秀雄(FUTAMATA, Hideo)(JP/JP) 〒514-01 三重県津市一身田上津部田1504-164 Mie, (JP) 高橋英雄(TAKAHASHI, Hideo)(JP/JP) 〒510-12 三重県四日市市桜花台1丁目10-6 Mie, (JP) 服部雅一(HATTORI, Masakazu)(JP/JP) 〒510-03 三重県安芸郡河芸町千里ヶ丘41-7 Mie, (JP) 飯田正紀(IIDA, Masanori)(JP/JP) 〒510 三重県四日市市笹川9丁目15-20-109-103 Mie, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>
<p>(54)Title: DISPERSION OF PARTICULATE TITANIUM DIOXIDE IN SILICONE</p> <p>(54)発明の名称 微粒子二酸化チタンシリコン分散体</p> <p>(57) Abstract An attempt at blending a silicone-base cosmetic material with particulate titanium dioxide for imparting ultraviolet-screening properties to the material causes the agglomeration of particulate titanium dioxide and thus fails in exhibiting the transparency and ultraviolet-screening properties inherent in the titanium dioxide, because the surface of the particulate titanium dioxide is hydrophilic while silicone is highly hydrophobic, i.e., both components are incompatible with each other. The present invention provides a stable dispersion prepared by dispersing particulate titanium dioxide having a mean single particle diameter of 0.005 to 0.15 <math>\mu\text{m}</math> in a silicone medium by the use of a dispersant.</p> <p style="text-align: center;">PTO 2002-2703 S.T.I.C. Translations Branch</p>		

(57) 要約

紫外線遮蔽性を付与する目的で、シリコン系の化粧料に微粒子二酸化チタンを配合しようとする、微粒子二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコンが高い疎水性を有していることから、微粒子二酸化チタン粒子がシリコンになじまずに凝集してしまい、微粒子二酸化チタン粒子が本来有する透明性、紫外線遮蔽性が発揮されない。本発明は平均単一粒子径0.005~0.15  $\mu\text{m}$ をもつ微粒子二酸化チタンを、分散剤を用い、シリコンを媒液とした分散体とし、予め良く分散させた形態としたものである。

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SD	スウーダン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MX	マクドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## 微粒子二酸化チタンシリコン分散体

## 5 技術分野

本発明は、微粒子二酸化チタンをシリコンに分散させた分散体及びこれを用いた日焼け止め化粧料に関するものである。

## 背景技術

- 単一粒子径約 0.15  $\mu\text{m}$  以下の微粒子二酸化チタンは、樹脂などの膜或いは
- 10 成形物に配合すると、紫外線を遮蔽して紫外線により変質する物質を保護する一方、可視光線を透過して透明性を有するといったように、単一粒子径 0.15 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の顔料級二酸化チタンとは異なった性質を示すことは良く知られている。更に、人体への作用が極めて低く、またそれ自体紫外線や薬品などによる変質がほとんどないことから、微粒子二酸化チタンは、安全性、安定性、透明性の
- 15 高い紫外線遮蔽剤として、塗料、化粧料、化学繊維に利用されている。

- ところで近年、塗料、化粧品には、耐水性、撥水性、耐薬品性、耐候性に優れた材料として、シリコンが多く利用されるようになってきた。とくに、化粧料用には、耐水性などに加えて、肌に塗ったときの伸びのよさ、さらっとした感触が、極めて優れていることから、非常に注目されている。しかしながら、紫外線
- 20 遮蔽性を付与する目的で、シリコン系の化粧料に二酸化チタンを配合しようとする、二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコンが高い疎水性を有していることから、二酸化チタン粒子がシリコンになじまずに凝集してしまい、本来の透明性、紫外線遮蔽性が発揮されないという問題が生じた。

## 発明の開示

- 25 本発明は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンについて、シリコン系の化粧料に配合したときに、比較的簡単な分散処理操作で高分散状態に配合し得、非常に優れた紫外線遮蔽能を付与し得る分散体を提供することにある。

本発明者等は、微粒子二酸化チタンについて、シリコン系の化粧料に配合し

たときに、本来有する紫外線遮蔽能を完全に発揮するような形態を種々検討した。その結果、分散剤を用い、シリコンを媒液として、予め良く分散させた形態であれば、前記問題点を解決し得るのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなど使用感の向上など、従来技術にない優れた効果があるとの知見を得、

5 本発明を完成した。

本発明の微粒子二酸化チタン分散体は、媒液としてのシリコン、微粒子二酸化チタン、およびこの粒子を安定的に分散せしめる分散剤で構成されている。

分散体の配合としては、分散媒が20～70重量%、望ましくは40～70重量%、微粒子二酸化チタンが30～70重量%及び分散剤が1～40重量%である。

本発明の微粒子二酸化チタン分散体における微粒子二酸化チタンの形状は、球状、棒状、紡錘状、樹枝状、ヒトデ状のいずれでも良く、平均単一粒子径が0.005～0.15  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.005～0.11  $\mu\text{m}$ である。球状以外の形状を有する微粒子二酸化チタンの場合には、それらの体積を求めてその体積と等価の真球状を想定し、その径を各形状の平均単一粒子径とした。なお、形状が棒状である場合は、その長さが0.05～0.6  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上の二酸化チタンが好ましく、樹枝状或いはヒトデ状である場合は、平均長軸径が0.2～0.5  $\mu\text{m}$ 、平均短軸径が0.04～0.1  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上の二酸化チタンが好ましい。

本発明において使用する微粒子二酸化チタンは、種々の方法によって製造し得るが、例えば四塩化チタン水溶液をアルカリで中和加水分解し、得られた含水二酸化チタンを焼成するか、あるいは含水二酸化チタンを水酸化ナトリウムで加熱処理し、得られた反応生成物を酸で加熱熟成して得ることができる。このものは、さらに必要に応じて焼成して粒子径や粒子形状の調整、更に耐候性の向上をはかってもよい。また、硫酸チタン水溶液や四塩化チタン水溶液を加熱加水分解して得られた含水二酸化チタンを酸で解こう処理したものや、このものをさらに焼成したものであってもよい。さらに微粒子二酸化チタンは、分散剤との親和性や耐光性の向上をはかるべく、例えばアルミニウム、珪素、ジルコニウム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆されている方

が好ましい。さらに、微粒子二酸化チタンはステアリン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸およびその金属塩；ジメチルポリシロキサン、メチル水素ポリシロキサンなどのシロキサン化合物；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのポリオール化合物などの有機物で被覆されていてもよい。

- 5 本発明において使用する媒液としてのシリコーンとしては、配合しようとする化粧品に合わせて選択すればよく、例えば、メチルポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンなどのメチルシクロポリシロキサン；メチルフェニルポリシロキサンなどが挙げられる。
- 10 本発明において使用する分散剤は、シリコーン系の化合物であることが好ましく、例えば、ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルなどが挙げられる。シリコーン系分散剤は、重量基準で1～40%、好ましくは、5～30%配合することによって、分散性、粘度、
- 15 安定性等の点で良好なシリコーン分散体を得られる。概ね、二酸化チタンの比表面積が大きいほど、また、表面被覆剤の量が多いほど、分散剤の最適配合は多くなる。また、超微粒子二酸化チタンの製法、表面被覆剤の種類によっても分散剤の最適配合量は異なってくる。分散剤は、2種以上のものを組み合わせて使用した方がよい場合がある。1種だけの分散剤の使用では、化粧品の伸びや乳化安定性
- 20 が十分でない場合に、それらを抑えることができるからである。

次に、本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体の製造方法について述べる。本発明の分散体は、特定の分散剤、媒液及び微粒子二酸化チタンを、羽根型攪拌機、ディスペー、ホモミキサー等を用いて予備混合したのち、サンドミル、ペブルミル、ディスクミル等の粉碎機を用いて、微粒子二酸化チタンを分散せし

25 めることにより得られる。なお、また、この様な分散操作の前および／または後に50℃以上、望ましくは80℃以上の温度で加熱処理を行ってもよい。粉碎機の種類、粉碎メディアの選定、最適粉碎条件の設定は、高度な分散体を調整する上で重要であるが、例えば縦型、横型のサンドミルで直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて粉碎するのが望ましい。

このようにして得られた微粒子二酸化チタンシリコン分散体は、微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態で含有するため、化粧品に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなどの使用感の向上の効果を発現する。

- 5 微粒子二酸化チタンシリコン分散体は、微粒子二酸化チタンの分散に非常に適した条件で作製されたのち、所望の化粧品に配合されるため、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分に発揮される。これに対し、通常、化粧品に粉末を配合するような方法で微粒子二酸化チタンを配合しても、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分発揮されないばかりか、経時的に微粒子
- 10 二酸化チタンがシリコン成分から分離して沈降するなどの問題が生ずることが多い。本発明の微粒子二酸化チタンシリコン分散体を日焼け止め化粧品として利用する場合には、例えばシリコンを主とする油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状、乳液状など、各種の形態で用いることが
- 15 できる。

発明を実施するための最良の形態

本発明を下記実施例により例示しながら更に詳しく説明する。実施例は本発明の特定の態様であり、限定的なものではない。

#### 実施例 1

- 20 四塩化チタン水溶液 ( $\text{TiO}_2$  2.00 g/l) を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、その後熟成してルチル型の微小チタニアゾルを得た。このゾルを濾過、洗浄したのち  $600^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、流体エネルギーミルで粉碎して平均粒子径 20 nm の超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末を水中に分散
- 25 させてサンドミルで湿式粉碎して超微粒子二酸化チタンスラリー ( $\text{TiO}_2$  2.00 g/l) とした。このスラリーを  $70^\circ\text{C}$  に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として  $\text{TiO}_2$  重量基準で 5 % 添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉

砕して超微粒子二酸化チタン粉末（平均単一粒子径  $0.02 \mu\text{m}$ ）を得た。

この微粒子二酸化チタン粉末 40 重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12 重量部と分散媒（オクタメチルシクロテトラシロキサン）48 重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度 150 cP のシリコンオイル分散体（A）を得た。

### 実施例 2

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを  $\text{TiO}_2$  換算 100 g/l の濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液 2 l に 48 % 水酸化ナトリウム水溶液 1400 g を攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルプし、 $\text{TiO}_2$  換算 100 g/l の濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液 1.5 l を還流器付きフラスコに入れ、35 % 塩酸 400 g を攪拌しながら添加したのち、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸  $0.20 \mu\text{m}$ 、軸比 5.0（平均単一粒子径で表すと、 $0.078 \mu\text{m}$ ）の棒状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

この懸濁液を 70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として  $\text{TiO}_2$  重量基準で 5 % 添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して棒状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

この棒状微粒子二酸化チタン粉末 40 重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12 重量部と分散媒（デカメチルシクロペンタシロキサン）48 重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度 100 cP のシリコンオイル分散体（B）を得た。

### 実施例 3

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを  $\text{TiO}_2$  換算 100 g/l の濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液 2 l に 48 % 水酸化ナトリウム水溶液 1400 g を攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ

過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルプし、 $\text{TiO}_2$  換算 100 g/l の濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液 1.5 l を還流器付きフラスコに入れ、35%塩酸 570 g を攪拌しながら瞬時に添加したのち、95°C で 120 分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸 0.30  $\mu\text{m}$ 、短軸 0.055  $\mu\text{m}$  (平均単一粒子径で表すと、0.11  $\mu\text{m}$ ) の樹枝状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

この懸濁液を 70°C に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として  $\text{TiO}_2$  重量基準で 5% 添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、  
10 洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して樹枝状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

この樹枝状微粒子二酸化チタン粉末 40 重量部を分散剤 (トリメチルシロキシケイ酸) 12 重量部と分散媒 (デカメチルシクロペンタシロキサン) 48 重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度 130 cP のシリコン  
15 オイル分散体 (C) を得た。

#### 実施例 4

実施例 1 の微粒子二酸化チタン粉末 40 重量部を分散剤 (トリメチルシロキシケイ酸 6 重量部とジメチルポリシロキサン・メチル (ポリオキシエチレン) シロキサン共重合体 6 重量部) 計 12 重量部と分散媒 (オクタメチルシクロテトラシロキサン) 48 重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度 90 cP のシリコンオイル分散体 (D) を得た。

#### 比較例 1

25 実施例 1 の微粒子二酸化チタンを粉末 (E) として用いた。

#### 比較例 2

実施例 2 の棒状微粒子二酸化チタンを粉末 (F) として用いた。

#### 比較例 3

実施例 3 の樹枝状微粒子二酸化チタンを粉末 (G) として用いた。

## 試験例 1

微粒子二酸化チタンのシリコーン分散体 (A) ~ (D) 及び粉末 (E) ~ (G) をそれぞれ下記の処方で合計量が 100 重量部になるように配合して日焼け止めクリーム (W/O エマルジョン) (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

5 を得た。

	(1) オクタメチルシクトテトラシロキサン	20.8 重量部
	(2) ジメチルポリシロキサン	15.7 重量部
	(3) ジメチルポリシロキサン・ メチル (ポリオキシエチレン) シロキサン共重合体	0.5 重量部
10	(4) 微粒子二酸化チタンシリコーン分散体 (A) ~ (D) 又は微粒子二酸化チタン粉末 (E) ~ (G)	7.5 重量部 3.0 重量部
	(5) ナイロンパウダー (粒子径 5 $\mu\text{m}$ )	12.5 重量部
	(6) エタノール	10.0 重量部
	(7) グリセリン	2.5 重量部
15	(8) 精製水	27.5 重量部

成分 (1) ~ (5) を混合してディスパーで分散したものに、予め混合した成分 (6) ~ (8) の混合物を攪拌しながら徐々に添加して日焼け止めクリームを調整した。

## 評価方法 1

20 上記各クリームを石英ガラス板上に 25  $\mu\text{m}$  の膜厚となるように塗布し、分光光度計にて 750 ~ 300 nm の透過率を測定した。

## 評価方法 2

上記各クリームを 20 ~ 52 歳の女性 10 名に通常に使用してもらい、肌の上での伸びのよさの使用感を相互に評価してもらった。

25 以上の試験・評価結果を表 1 に示した。

表 1

試料を配合した日焼け止めクリームの透過率 (%)

	試料	可視光領域 (550 nm)	紫外線 A 領域 (360 nm)	紫外線 B 領域 (308 nm)	使用感
5	実施例1 (a)	93.3	24.5	0.8	7
	実施例4 (d)	92.8	24.8	0.9	9
	比較例1 (e)	80.3	58.6	47.4	3
	実施例2 (b)	90.1	20.8	1.2	9
10	比較例2 (f)	82.8	53.4	38.4	4
	実施例3 (c)	84.7	11.1	3.9	8
	比較例3 (g)	77.8	49.6	50.8	5

(注) 使用感は10段階で評価。数値が大きい程、伸びが良いことを示す。

## 15 産業上の利用可能性

本発明の微粒子二酸化チタンシリコン分散体は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態で含有するため、化粧品に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさな

20 どの使用感の向上の効果を発現する化粧料を提供する。

## 請求の範囲

1. 分散媒としてのシリコーン、微粒子二酸化チタン粒子及び分散剤を含むシリコーン分散体で、該微粒子二酸化チタンが平均単一粒子径0.005～0.155  $\mu\text{m}$ をもつ二酸化チタン分散体。
2. 微粒子二酸化チタンの平均単一粒子径0.005～0.11  $\mu\text{m}$ である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
3. 分散媒としてのシリコーンがメチルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
- 10 4. 分散媒としてのシリコーンがメチルフェニルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
5. 分散媒としてのシリコーンがメチルシクロポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
6. 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
- 15 7. 分散剤がジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
8. 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸及びジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
- 20 9. 微粒子二酸化チタンが、長さが0.05～0.6  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上の棒状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
10. 微粒子二酸化チタンの形状が樹枝状或いはヒトデ状であり、平均長軸径が0.2～0.5  $\mu\text{m}$ 、平均短軸径が0.04～0.1  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
- 25 11. 請求項1の微粒子二酸化チタン分散体を含有する日焼け止め化粧料。

## 補正書の請求の範囲

[1998年1月29日(29.01.98)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1-11は補正された請求の範囲1-15に置き換えられた。(2頁)]

1. (補正後)分散媒としてのシリコンを20~70重量%、微粒子二酸化チタンを30~70重量%及び分散剤を1~40重量%含むシリコン分散体で、  
5 該微粒子二酸化チタンが平均単一粒子径0.005~0.15  $\mu\text{m}$ をもつ二酸化チタン分散体。
2. 微粒子二酸化チタンが平均単一粒子径が0.005~0.11  $\mu\text{m}$ である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
3. (追加)分散媒としてのシリコンを40~70重量%含む請求項1に記載の二酸化チタン分散体。  
10 載の二酸化チタン分散体。
4. 分散媒としてのシリコンがメチルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
5. 分散媒としてのシリコンがメチルフェニルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
- 15 6. 分散媒としてのシリコンがメチルシクロポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
7. 分散剤がトリメチルシロキケイ酸である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
8. 分散剤がジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシアルキレン)シ  
20 ロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
9. 分散剤がトリメチルシロキケイ酸及びジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシアルキレン)シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
10. 微粒子二酸化チタンが、長さ0.05~0.6  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上の棒  
25 状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
11. 微粒子二酸化チタンの形状が、樹枝状或いはヒトデ状であり、平均長軸径が0.2~0.5  $\mu\text{m}$ 、平均短軸径が0.04~0.1  $\mu\text{m}$ 、軸比が3以上である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。
12. 請求項1の微粒子二酸化チタン分散体を含む日焼け止め化粧料。

13. (追加) 平均単一粒子径が $0.005 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の微粒子二酸化チタンを分散剤の存在下にシリコーン分散媒と混合した後、湿式粉碎してなる二酸化チタン分散体の製造方法。

14. (追加) 湿式粉碎操作の前および／または後で $50^\circ\text{C}$ 以上の加熱処理を行う請求項13記載の二酸化チタン分散体の製造方法。

15. (追加) 加熱処理の温度が $80^\circ\text{C}$ 以上である請求項13記載の二酸化チタン分散体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02760

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1<sup>6</sup> A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1<sup>6</sup> A61K7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-115211, A (Kao Corp.), May 16, 1991 (16. 05. 91),	1-5, 7, 11
Y	Particularly refer to page 4, upper left column, lines 1 to 14; page 6, upper left column, line 11 to upper right column, line 13 (Family: none)	6, 8-10
X	JP, 8-127514, A (Kanebo, Ltd.), May 21, 1996 (21. 05. 96),	1-2, 6, 11
Y	Particularly refer to page 6, Par. Nos. 0055, 0056 (Family: none)	3-5, 7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 31, 1997 (31. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

November 11, 1997 (11. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02760

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A 61K 7/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A 61K 7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-115211, A (花王株式会社) 16. 5月. 1991 (16. 05. 91)	1-5, 7, 11
Y	特に、第4頁上欄第1-14行, 第6頁上欄第11行-同頁右上欄第13行参照 ファミリーなし	6, 8-10
X	JP, 8-127514, A (鐘紡株式会社) 21. 5月. 1996 (21. 05. 96)	1-2, 6, 11
Y	特に、第6頁段落番号0055-0056参照 ファミリーなし	3-5, 7-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 97

国際調査報告の発送日

11.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 典之

4C

9360

電話番号 03-3581-1101 内線 6851